

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 9月29日

REC'D 09 DEC 2004

出願番号  
Application Number: 特願2003-337154

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-337154]

出願人  
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八 月

洋

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2003-174  
【提出日】 平成15年 9月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 71/02  
【発明者】  
  【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式会社内  
  【氏名】 増田 浩文  
【発明者】  
  【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式会社内  
  【氏名】 相村 義昭  
【発明者】  
  【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式会社内  
  【氏名】 梅津 清徳  
【特許出願人】  
  【識別番号】 000229117  
  【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
  【代表者】 古河 直純  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 033684  
  【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に、ゲル分30重量%以上が均一分散したゴム（B）を混合し、動的架橋させて成る熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】

ゴム（B）が、架橋性基を有する請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】

架橋性基が、架橋剤の存在下に該架橋剤と反応してゴム（B）を架橋させ得る官能基である請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】

架橋性基が、ハロゲン含有基、エポキシ基及びカルボキシル基から成る群から選ばれる少なくと一種である請求項2又は3記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】

ゴム（B）が、アクリルゴム、ニトリル共重合共役ジエンゴム及びポリエーテルゴムから成る群から選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形して成る成形物。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】熱可塑性エラストマー組成物及び成形物**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、ポリアミド系重合体又は／及びポリエステル系重合体及び、ゲルを含有するゴムから成る熱可塑性エラストマー組成物に関し、詳しくは、耐熱性及び耐油性に優れ、さらに機械的特性が改良された熱可塑性エラストマー組成物に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

ポリアミド又はポリエステルと、ポリエーテルとを繰り返し単位としてなる多重ブロック共重合体であるポリアミド系エラストマーやポリエステル系エラストマーは、耐熱性に優れ、かつ適度な柔軟性を有する熱可塑性エラストマーである。しかしながら、これらのエラストマーは、ゴム状弾性体として種々の部品に利用するためには、硬度が高く、且つ柔軟性及び歪回復性に劣る。そこで、これを改良するために上記エラストマーにゴムを混合する方法が知られており、種々のゴムブレンド技術が提案されている。

とりわけ近年は、これらのエラストマーにゴムを混合して柔軟化し、伸びや圧縮永久歪み等の機械的特性を改良するために、前記エラストマーマトリクス中にゴム粒子を微細に分散させ、且つ該ゴム粒子を架橋させることが提案されている。

**【0003】**

例えば、多官能性モノマーなどの架橋性单量体によって架橋されたゴムであって、ゲル分を20%以上含有する架橋ゴム成分をポリエステルエラストマー成分中に分散混合してなる熱可塑性エラストマー組成物が提案され、具体的には、架橋カルボキシ変性ニトリル一ブタジエンゴムを、ポリエーテルエステルエラストマーにブランダーを用いて混合した組成物が開示されている（特許文献1参照）。しかし、エラストマー中に架橋ゴムを単に分散混合させるだけでは機械的特性を十分に改良できるまでには至らない。

一方、エラストマー中に分散させるゴム粒子を、架橋ゴムのコア層と、架橋性官能基を有するゴムのシェル層から成るコア-シェル二層構造にし、架橋剤の存在下に主にシェル層を架橋させながらエラストマー中に分散混合する方法が提案されている（特許文献2参照）。しかしながら、この方法によても、引張特性や圧縮永久歪みはある程度改良されるものの、屈曲や一定の伸張に対する耐疲労性等はまだ十分に改良されていない。

**【0004】**

【特許文献1】特開平5-79256号公報

【特許文献2】特開平8-231770号公報

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0005】**

本発明の目的は、耐熱性、耐油性及び機械的特性に優れ、かつ、屈曲や定伸張に対する耐疲労性に優れる熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0006】**

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ゲル分を特定量以上含有し、該ゲル分が、表層から内部に至るまでほぼ同じ濃度で分散してなるゴム粒子を、架橋剤の存在下にさらに動的架橋させながらポリエステル系重合体やポリアミド系重合体に混合分散させることにより、ゴム粒子を前記ポリアミド系重合体やポリエステル系重合体マトリクス中に微分散させられること、さらには、この微分散したゴム粒子が緊密に架橋しているために、得られる熱可塑性エラストマー組成物は耐熱性、耐油性及び機械的特性に加え、定伸張などに対する耐疲労性に優れることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

**【0007】**

かくして本発明によれば、以下の発明1～6が提供される。

ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に、ゲル分30重量%以上が均一分散したゴム（B）を混合し、動的架橋させて成る熱可塑性エラストマー組成物。

2. ゴム（B）が、架橋性基を有する前記1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
3. 架橋性基が、架橋剤の存在下に該架橋剤と反応してゴム（B）を架橋させ得る官能基である前記2記載の熱可塑性エラストマー組成物。
4. 架橋性基が、ハロゲン含有基、エポキシ基及びカルボキシル基から成る群から選ばれる少なくと一種である前記2又は3記載の熱可塑性エラストマー組成物。
5. ゴム（B）が、アクリルゴム、ニトリル共重合共役ジエンゴム及びポリエーテルゴムから成る群から選ばれる少なくとも一種である前記1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
6. 前記1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形して成る成形物。

#### 【発明の効果】

##### 【0008】

本発明によれば、架橋したゴム粒子がポリアミド系重合体やポリエステル系重合体マトリクス中に微分散した熱可塑性エラストマー組成物が提供される。この熱可塑性エラストマー組成物は、耐熱性、耐油性及び、引張伸びや圧縮永久歪み等の特性に優れ、さらに屈曲や定伸張に対する耐疲労性に優れるため、シール、ホース、自動車サスペンション部品等の種々のゴム部品として好適に使用できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0009】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に、ゲル分30重量%以上が均一分散したゴム（B）を混合し、動的架橋させて成ることを特徴とする。

##### 【0010】

本発明に用いるゴム（B）は、ゴム弾性を有し、ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に混合、分散させることができるものであれば特に限定はない。具体的には、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムなどの共役ジエンゴム；アクリルゴム；エピハロヒドリンゴム、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合ゴムなどのポリエーテルゴム；クロロブレンゴム；ブチルゴムなどが挙げられる。これらの中でも、共役ジエンゴム、アクリルゴム、ポリエーテルゴムが好ましく、耐熱性、耐油性等の観点から、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのニトリル共重合共役ジエンゴム、アクリルゴム、ポリエーテルゴムが特に好ましい。

##### 【0011】

ニトリル共重合共役ジエンゴムは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、共役ジエン単量体及び必要に応じてこれらの単量体と共に重合可能な他の単量体とを共重合し、必要に応じて主鎖の炭素-炭素不飽和結合を水素化して成るゴムである。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。中でも、アクリロニトリルが好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、ニトリル共重合共役ジエンゴム中の含有量は、好ましくは30～80重量%、より好ましくは35～60重量%である。共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。

##### 【0012】

アクリルゴムは、分子中にアクリル酸エステル単量体又はメタクリル酸エステル単量体〔以下、（メタ）アクリル酸エステルと略記する。〕の単量体単位を、分子中に80重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上含有する重合体であ

る。（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体などが挙げられる。

（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、炭素数1～8のアルカノールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも（メタ）アクリル酸エチルおよび（メタ）アクリル酸n-ブチルが好ましい。

（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、炭素数2～8のアルコキシアルカノールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ブロトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ブロボキシエチル、（メタ）アクリル酸3-メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも（メタ）アクリル酸2-エトキシエチルおよび（メタ）アクリル酸2-メトキシエチルが好ましく、アクリル酸2-エトキシエチルおよびアクリル酸2-メトキシエチルが特に好ましい。

#### 【0013】

ポリエーテルゴムは、オキシラン単量体を開環重合して得られるオキシアルキレン繰り返し単位を主構造単位とするゴムであれば特に限定されない。オキシラン単量体の種類も特に限定されないが、本発明に用いるポリエーテルゴムは、エチレンオキシド単量体単位を含有するものが好ましい。エチレンオキシド単量体単位の、ポリエーテルゴム中の含有量は、ポリエーテルゴムの全繰り返し単位中、好ましくは15～70モル%、より好ましくは20～65モル%、特に好ましくは25～60モル%である。

さらにポリエーテルゴムは、エチレンオキシドと共に重合可能なオキシラン単量体単位を含有するものが好ましい。エチレンオキシドと共に重合可能なオキシラン単量体としては、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド、アリルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンなどが挙げられる。

#### 【0014】

本発明に用いるゴム（B）は、ゲル分を30重量%以上含有し、該ゲル分がゴム（B）中に均一に分散していることを特徴とする。

ゲル分とは、ゴム（B）の架橋物のことであり、ゴム（B）をポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に混合して架橋剤の存在下に動的架橋させる前に、既に架橋している成分である。前記ゴム（B）中のゲル分は、そのゴムの良溶媒に不溶な成分であるため、その含有量は以下の方法により測定することができる。すなわち、ゴム（B）を所定量秤量し、ゴム（B）を該ゴムの良溶媒で溶解させた後、溶液を金網等のフィルターで濾過し、フィルター上に捕捉された溶媒不溶解分を測定することにより測定される。

ゴム（B）中のゲル分の含有量は、30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上である。ゴム（B）中のゲル分の含有量が少なすぎると、動的架橋反応後の架橋効率が十分でなく、結果としてポリアミド系重合体及びポリエステル系重合体マトリクス中に分散するゴムの分散粒子径が大きくなり、機械的特性が低下するなどの弊害が生じる場合がある。

#### 【0015】

また、ゴム（B）中に30重量%以上存在する前記ゲル分は、ゴム（B）中に均一に分散していることを特徴とする。

ゲル分がゴム（B）中に均一分散しているとは、ゴム（B）を粒子状でポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に混合分散させる場合に、ゴム（

B) の粒子の内部においても、表層部においても、ゲル分の含有量がほぼ同じであることを意味する。すなわち、ゲル分がゴム（B）粒子の表層部から内部に至るまで、ほぼ一定の濃度で存在することを意味する。したがって、ゲル分がゴム（B）粒子中に点在しても、表層部から内部に至るまでその含有量がほぼ同じであれば本発明の範囲に含まれ、一方、例えば、内部のコア部分のみにゲルが存在し、表層部はゲルが存在しないようなコアーシェル二層構造のようなものは本発明の範囲には含まれない。

本発明においては、このようにゴム（B）中にゲル分が均一分散していることにより、動的架橋した際、前記のコアーシェルゴムと比較して架橋効率が高くなり、結果としてゴムのポリアミド系重合体又はポリエステル系重合体マトリクス中での分散粒子径が小さくなり、機械的特性や耐疲労性が向上するなどの効果が得られる。

#### 【0016】

本発明に用いるゴム（B）は、ゲル分30重量%以上とするために、架橋性基を有していることが好ましい。尚、架橋基は、ゴム（B）のポリマー鎖を架橋させ得る基であれば限定はないが、架橋剤を存在させなくとも架橋し得る基であるのがより好ましい。ゴム（B）にそのような架橋性基を導入するには、該架橋性基を有する単量体をゴム（B）中に共重合させればよい。そのような架橋性基を有する単量体としては、ビニル基を2以上有する多官能性単量体が挙げられ、具体的には、ジビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルベンゼンなどの多官能ビニル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルフマレートなどのジアリル化合物；トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングルコールジメタアクリレートなどの多官能アクリレート；などが挙げられる。ゴム（B）中のゲル分を30重量%以上とするためには、前記架橋性基を有する単量体の使用量は、ゴム（B）の重合に用いる全単量体量に対して、好ましくは0.2～1.5重量%、より好ましくは0.3～1.0重量%である。架橋性基を有する単量体使用量を前記範囲にすると、架橋剤が存在しなくても、重合反応により生成するゴム（B）中のゲル量が30重量%以上となる。

#### 【0017】

本発明に用いるゴム（B）は、好ましくは前記架橋性基を有する単量体を含有する前述したこれらの単量体を、公知の重合方法で重合して得ることができる。具体的には、ニトリル共重合共役ジエンゴムやアクリルゴムは乳化重合などにより、ポリエーテルゴムは溶液重合や溶媒スラリー重合などにより、それぞれ得ることができる。

#### 【0018】

本発明に用いるポリアミド系重合体（A1）は、酸アミド結合（-CONH-）を有する重合体であれば限定はないが、本発明においては、ポリアミド樹脂として一般的に使用されているポリアミド重合体を用いるのが好ましい。

具体的には、ジアミンと二塩基酸との重縮合により得られる重合体、ジホルミルなどのジアミン誘導体と二塩基酸との重縮合により得られる重合体、ジメチルエステルなどの二塩基酸誘導体とジアミンとの重縮合により得られる重合体、ジニトリル又はジアミドとホルムアルデヒドとの反応により得られる重合体、ジイソシアナートと二塩基酸との重付加により得られる重合体、アミノ酸又はその誘導体の自己縮合により得られる重合体、ラクタムの開環重合により得られる重合体、などが挙げられる。またこれらのポリアミド重合体は、ポリエーテル重合体ブロックなどを共重合成分として含んでいてもよい。

これらのポリアミド重合体の具体例としては、ポリカプラミド（6-ナイロン）、ポリヘキサメチレンアジポアミド（6,6-ナイロン）、ポリヘキサメチレンセバカミド（6,10-ナイロン）、ポリウンデカンアミド（11-ナイロン）、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸（7-ナイロン）、ポリ- $\omega$ -アミノノナン酸（9-ナイロン）などのナイロン樹脂が挙げられる。これらの中でも、汎用性及び耐熱性などの観点から、6-ナイロン、6,6-ナイロン、11-ナイロンなどが好ましい。

#### 【0019】

本発明に用いるポリエステル系重合体（A2）は、多価アルコールと多塩基酸との重縮合により得られる、エステル結合を有する重合体であれば限定はないが、本発明においては、アルキド樹脂、マレイン酸樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの一般的に知られて

るポリエステル樹脂を用いることができる。これらのポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基酸との重縮合により得られる不飽和二重結合を有するポリエステルとビニル化合物などを反応させて得られる。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコールなどが用いられる。多塩基酸としては、フタル酸、フマル酸、アジピン酸などが用いられる。また、これらのポリエステル重合体はポリエーテル重合体ブロックなどが共重合成分として含まれていてもよい。これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、多価アルコールとしてエチレングリコール、ブチレングリコールを、多塩基酸としてフタル酸を使用したポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂が特に好ましい。

#### 【0020】

本発明においては、前記ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に、前記ゴム（B）を混合し、動的架橋させる。動的架橋とは、前記ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）にゴム（B）を混合し、分散させながら、ゴム（B）を架橋剤の存在下に架橋させることをいい、具体的には、前記ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）とゴム（B）とを、プラベンドーやラボラストミルなどのバッチ式混練機や、二軸押出機などの連続式混練機を用いて剪断を与えつつ混合しながら、ゴム（B）を架橋させる方法が挙げられる。このように、ゴム（B）を混合分散させながら架橋されることにより、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度及び、屈曲や定伸張に対する耐疲労性が改良される。

#### 【0021】

本発明においては、ゴム（B）が動的架橋により効率よく架橋されるように、ゴム（B）が架橋性基を有している必要があるが、この架橋性基は、架橋剤の存在下に該架橋剤と反応してゴム（B）を架橋させ得る官能基であるのが好ましい。そのような架橋性基は、一般的に架橋剤と反応し得るものとして知られている官能基であればよく、また、用いる架橋剤の種類等によって適宜選択されればよいが、ハロゲン含有基、エポキシ基及びカルボキシル基から成る群から選ばれる少なくと一種であるのが特に好ましい。

#### 【0022】

ゴム（B）にそのような架橋性基を導入するには、これらの架橋性基を有する単量体を、ゴム（B）の重合時に、重合に用いる前述の単量体に混合して公知の方法で重合すればよい。そのような架橋性基を有する単量体としては以下のものが挙げられる。

ハロゲン含有基を有する単量体としては、2-クロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン含有ビニルエーテル；クロロメチルスチレンなどのハロゲン含有スチレン誘導体；ビニルクロロアセテートなどのハロゲン含有ビニルアセテート；エピクロルヒドリン、エピプロモヒドリンなどのエピハロヒドリン；などが挙げられる。

エポキシ基含有単量体としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレートなどが挙げられる。

カルボキシル基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの有機酸；マレイン酸モノブチルエステル、フマル酸モノブチルエステルなどのブテンジオノン酸モノアルキルエステル；マレイン酸モノシクロアルキルエステル、フマル酸モノシクロアルキルエステルなどのブテンジオノン酸モノシクロアルキルエステル；などが挙げられる。

#### 【0023】

ゴム（B）を効率的に動的架橋させるための、これらの架橋性基を有する単量体の使用量は、ゴム（B）の重合に用いる全単量体中の、好ましくは0.5～1.0重量%、より好ましくは1.0～5.0重量%である。架橋性基を有する単量体の使用量が少なすぎると、動的架橋する際、架橋が十分に進行せずにゴムの分散性がそこなわれるなどの弊害が生じ、逆に多すぎると、ゴムの製造工程において安定にゴムを製造できないなどの弊害がある。

#### 【0024】

本発明において、動的架橋に用いる架橋剤としては、ゴムの架橋剤として一般的に用いられている架橋剤を用いることができるが、ゴム（B）の架橋性基の種類に応じて以下のものを用いるのが好ましい。すなわち、架橋性基がビニル基等の炭素-炭素不飽和結合を有する官能基である場合は、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤などが挙げられる。架橋性基が前記ハロゲン含有基である場合には、金属石鹼・硫黄系加硫剤、トリアジン系加硫剤などが挙げられる。架橋性基がエポキシ基である場合には、有機アンモニウム系架橋剤、多価酸系架橋剤などが挙げられる。架橋性基がカルボキシル基である場合には、多価アミン系架橋剤、ジイソシアナート系架橋剤などが挙げられる。

#### 【0025】

本発明においては、動的架橋の際の、ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエスチル系重合体（A2）とゴム（B）との混合比率は、ポリアミド系重合体（A1）及びポリエスチル系重合体（A2）の合計重量：ゴム（B）重量で、好ましくは30:70~80:20、より好ましくは40:60~70:30である。ゴム（B）の量が少なすぎると圧縮永久歪みが悪くなるなどの弊害が生じ、逆に多すぎると動的架橋時および成形時のゴム（B）の分散が悪化し、結果として加工性が悪くなるなどの弊害が生じるおそれがある。

また、前記架橋剤の使用量は、ポリアミド系重合体（A1）、ポリエスチル系重合体（A2）及びゴム（B）の合計100重量部に対して、好ましくは0.1~2.0重量部、より好ましくは0.5~1.0重量部である。架橋剤の量が少なすぎると、動的架橋時の架橋が十分進行せず、ポリアミド系重合体（A1）及びまたはポリエスチル系重合体（A2）中へのゴム（B）の分散性が悪化し、圧縮永久歪みが増大するなどの弊害が生じ、逆に多すぎると、ポリアミド系重合体（A1）及びポリエスチル系重合体（A2）の分解を促進するなどの弊害が生じるおそれがある。

#### 【0026】

本発明において、動的架橋の方法は一般的な動的架橋法であればよいが、好ましくは以下の方法による。先ず、ゴム（B）を素練りし、次いで、ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエスチル系重合体（A2）を加熱溶融しつつ、前記素練りしたゴム（B）を混合分散させる。ゴム（B）がポリアミド系重合体（A1）又はポリエスチル系重合体（A2）のマトリクス中に十分に微分散した時点で、前記架橋剤を添加しさらに混練する。

混練に用いる混練機としては、プラベンダー、ラボプラストミルなどのバッチ式混練機；単軸押出機、二軸押出機などの連続式混練機；などの、動的架橋に一般的に用いる混練機を用いることができる。また、これらを組み合わせて用いてもよい。混練温度としては、好ましくは220~270℃、より好ましくは230~250℃である。混練温度が低すぎるとポリアミド系重合体（A1）及びポリエスチル系重合体（A2）が十分に溶融しないなどの弊害が生じ、逆に高すぎるとゴム（B）が熱劣化するなどの弊害が生じるおそれがある。

押出機などの連続式混練機を用いる場合には、架橋剤は、押出機バレル途中に添加孔を設けて添加するのが好ましい。

#### 【0027】

前記方法により得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、カーボンブラックやシリカなどの充填剤；可塑剤；滑剤；老化防止剤などの、ゴムや樹脂に一般的に配合される配合剤を配合して用いてもよい。

#### 【0028】

前記方法により得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、任意の形状に成形して成形物とし、ゴム部品に用いることができる。ゴム部品としては、シャフトシール、ベアリングシールなどのシール部品；エアーダクトホース、燃料ホース、オイルホースなどのホース部品；等速ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンブーツなどの自動車関連のゴム部品などとして好適である。

#### 【実施例】

#### 【0029】

本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に示さない限り、「部」及び「%」は重量基準である。実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

#### 【0030】

##### (1) ゴム (B) 中のゲル分含有量

ゴム (B) 中のゲル分含有量は、ゴム (B) を良溶媒に溶解させたときの溶媒不溶解分の割合を測定した。具体的には約 0.2 g のゴム (B) を秤量し、メチルエチルケトンに溶解させ、得られた溶液を金網等のフィルターで濾過する。フィルター中に捕捉された不溶解分の、溶媒除去後の重量を測定し、溶解させたゴム全重量に対する割合を計算した。

#### 【0031】

##### (2) 引張強度及び引張伸び (引張破断伸び)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を 250℃ に予熱したプレス機により 2 mm 厚のシートに成形し所定の形状に打ち抜いた試験片を作成する。この試験片を用いて、 JIS K 6251 の引張試験に従って引張強度及び引張破断伸びを測定した。

##### (3) 耐熱性

前記 (2) で引張強度及び引張破断伸びを測定した試験片と同一の試験片を、 150℃ の環境下に 168 時間静置して空気加熱老化を行い、この老化後の試験片を用いて、再度、前記方法で引張強度及び引張破断伸びを測定し、これら物性の加熱老化前後の変化量 (引張強度変化: Δ T B、引張破断伸び変化: Δ E B) を測定した。これらの変化量が 0 に近いほど耐熱性に優れる。

##### (4) 耐油性

JIS K 6258 に従い、前記 (2) で作成した試験片を、 150℃ の環境下で 70 時間、 I RM 903 試験油に浸漬させ体積変化率を測定した。体積変化率が小さいほど耐油性に優れる。

#### 【0032】

##### (5) 圧縮永久歪み

JIS K 6262 に従い、圧縮永久歪み測定用の試験片を作製し、 20% の圧縮率で 120℃、 70 時間の圧縮条件で圧縮永久歪みを測定した。

#### 【0033】

##### (6) 耐疲労性

所定形状に打ち抜いた試験片を用い、該試験片を 100% 伸張させ、次いで 0% 伸張状態に戻す、という操作を 300 rpm で繰り返し、試験片が破断するまでの回数を測定することで耐定伸張疲労を評価した。破断までの回数が多いほど、耐疲労性に優れる。

#### 【0034】

##### (実施例 1)

###### 1. カルボキシル基含有アクリルゴム (B1) の製造

温度計、攪拌装置、窒素導入管及び減圧装置を備えた重合反応器に、イオン交換水 200 部、ラウリル硫酸ナトリウム 3 部、アクリル酸エチル 4.7 部、アクリル酸 n-オクチル 5.0 部、エチレングリコールジメタアクリレート 1 部、及びフマル酸モノメチル 2 部を仕込み、減圧による脱気および窒素置換を繰り返して酸素を十分除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.002 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.005 部を加えて、 20℃、常圧下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が 95% 以上に達するまで反応を継続した。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗乾燥してアクリルゴム (B1) を得た。アクリルゴム (B1) のゲル分は 80%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) は 4.5 であった。

###### 2. ポリアミド系重合体 (A1) との動的架橋

東洋精機製ラボプラストミル (内容量 600 ml) を用い、 230℃ に予熱したミキサーに前記アクリルゴム (B1) 40 部を入れて 1 分間練りし、次いで前記ミキサーにポリアミド系重合体 (A1 : 6-ナイロン) 60 部を投入して 5 分間混合し、ヘキサメチレ

ンジアミンカーバメート（架橋剤 1）を投入してさらに 7 分間混合した。終了後、すみやかに混合物を取り出し、予熱していないプレス機でプレスすることによりシート状のサンプルを作成した。作成したサンプルを 250℃ に予熱したプレス機によりプレスすることにより、2 mm 厚のシートに成形して前記方法により評価した。結果を表 1 に記載する。

### 【0035】

#### (実施例 2)

##### 1. エポキシ基含有アクリルゴム (B 2) の製造

重合に用いる単量体混合物の組成を、アクリル酸エチル 47 部、アクリル酸 n-ブチル 50 部、エチレングリコールジメタアクリレート 1 部及びグリシジルメタアクリレート 2 部に変更した以外はアクリルゴム B 1 と同様の操作で重合を行いアクリルゴム (B 2) を得た。アクリルゴム (B 2) のゲル分は 75%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) は 40 であった。

##### 2. ポリエステル系重合体 (A 2) との動的架橋

アクリルゴム (B 1) をアクリルゴム (B 2) に、ポリアミド系重合体 (A 1) をポリエステル系重合体 (A 2 : ポリブチレンテレフタレート) に変更し、架橋剤を 2-メチルイミダゾールに変更したこと以外は、実施例 1 と同様に混合分散及び動的架橋を行い、実施例 1 同様に評価した。結果を表 1 に記載する。

### 【0036】

#### (実施例 3)

##### 1. カルボキシル基含有水素化ニトリルゴム (B 3) の製造

アクリロニトリル 34 部、ブタジエン 67 部、メタアクリル酸 2 部及びジビニルベンゼン 1 部から成る単量体混合物を用い、重合反応温度を 100℃ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作で乳化重合を行い、カルボキシル基含有アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有 NBR を、酢酸パラジウム触媒を用いて水素化し、水素化率 95% のカルボキシル基含有水素化アクリロニトリル・ブタジエンゴム (カルボキシル基含有 HNBR) を得た。得られたゴムのゲル分は 85%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) は 80 であった。

##### 2. ポリアミド系重合体 (A 1) との動的架橋

アクリルゴム (B 1) を前記カルボキシル基含有 HNBR (B 3) に変更した以外は、実施例 1 と同様に混合分散、動的架橋を行い評価した。結果を表 1 に記載する。

### 【0037】

#### (比較例 1)

##### 1. コアーシェルゴム (B 4) の製造

先ず、アクリルゴム B 1 と同様の操作で、アクリル酸エチル 49 部、アクリル酸 n-ブチル 50 部及びエチレングリコールジメタアクリレート 1 部から成る単量体混合物を乳化重合しアクリルゴムをコアとするラテックスを得た。次いで前記コアラテックス 127.2 部の存在下に、イオン交換水 200 部、アクリル酸エチル 48 部、アクリル酸 n-ブチル 50 部及びフマル酸モノメチル 2 部を仕込み、次いで、減圧による脱気および窒素置換を繰り返して酸素を十分除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.002 部およびクメンハイドロパーAOキシド 0.005 部を加えて常圧、20℃ 下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が 95% 以上に達するまで反応を継続し、アクリルゴムのコアの表面にアクリルゴムシェル層を有するコアーシェルゴム (B 4) を得た。得られたコアーシェルゴム (B 4) は、シェル層が未架橋状態でありコアのゲル分が 60% であった。また、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) は 40 であった。

##### 2. ポリエステル系重合体 (A 2) との動的架橋

アクリルゴム B 2 に代えて、前記コアーシェルゴム B 4 を用いたこと以外は、実施例 2 と同様に混合分散及び動的架橋を行な物性評価した。結果を表 1 に記載する。

### 【0038】

#### (比較例 2)

アクリルゴム B 1 とポリアミド系重合体 (A 1) との混練を、架橋剤を使用せずに、ラ

ボプラスミルにて230℃で10分行ったこと以外は、実施例1同様に評価した。結果を表1に記載する。

## 【0039】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ポリアミド系重合体(A1)	6-ナイロン	-	6-ナイロン	-	6-ナイロン
量(部)	60	-	60	-	60
ポリエスチル系重合体(A2)	-	ポリブチレンテレフタレート	-	ポリブチレンテレフタレート	-
量(部)	-	60	-	60	-
ゴム(B)	アクリルゴム(B1)	アクリルゴム(B2)	HNBR(B3)	コアーシュルゴム(B4)	アクリルゴム(B1)
量(部)	40	40	40	40	40
ゲル分量(重量%)	80	75	85	コケル分量 60	80
架橋剤	架橋剤1	架橋剤2	架橋剤1	架橋剤1	なし
量(部)*1)	0.5	0.5	0.5	0.5	-
引張強度(MPa)	18.5	20.5	28.5	10.6	6.5
引張破断伸び(%)	170	220	310	180	120
耐熱性 ΔTB(%)	+10	+12	+25	+30	+35
耐熱性 ΔEB(%)	-25	-27	-29	-30	-30
耐油性 ΔV(%)	6	9	10	10	9
圧縮永久歪み(%)	60	55	75	75	95
耐定伸長疲労(回)	>1000000	>1000000	>1000000	4000	300

\* 1) (A 1) + (A 2) + (B) 合計100部に対する部数

架橋剤1：ヘキサメチレンジアミンカーバメート

架橋剤2：2-メチルイミダゾール

## 【0040】

以上、表1からわかるように、ゲル分が均一に分散していないコアーシュル構造のゴムを用いた比較例1、及び動的架橋を行わなかった比較例2においては、耐熱性、圧縮永久歪み、耐疲労性に劣るのに対し、本発明の、ゲル分30%以上が均一に分散したゴムを用いて動的架橋により得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いた場合には、これら全ての特性に優れることがわかる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐油性及び機械的特性に優れ、かつ、屈曲や定伸張に対する耐疲労性に優れる熱可塑性エラストマー組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリアミド系重合体（A1）又は／及びポリエステル系重合体（A2）に、ゲル分30重量%以上が均一分散したゴム（B）を混合し、動的架橋させて成る熱可塑性エラストマー組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-337154

出願人履歴情報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏名 日本ゼオン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**